

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016624 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D21H 23/22, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
23/76, 21/30
- (21) Internationales Aktenzeichen: PC17EP02/08813 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. August 2002 (07.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 38 631.1 13. August 2001 (13.08.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Thierry [FR/DE]; Walter-Bruch-Strasse 10, 67434 Neustadt (DE). LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn Strasse 37, 69123 Heidelberg (DE). FRENZEL, Stephan [DE/DE]; T 6.31/32, 68161 Mannheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curassisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/016624 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF COATED PAPER WITH EXTREME WHITENESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEM PAPIER MIT HOHER WEISSE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a paper coated with a slip containing an optical brightener, whereby raw paper or pre coated paper is treated with at least one substance which reinforces the efficacy of optical brighteners, before application of the slip containing the optical brightener.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von mit einer mindestens einen optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse beschichtetem Papier, wobei man Roh-Papier oder vorgestrichenes Papier vor Aufbringen der optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse mit mindestens einer Substanz behandelt, die die Wirksamkeit von optischen Aufhellern verstärkt.

Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Papier mit hoher Weiße

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Papier, das sich durch einen besonders hohen Weißgrad auszeichnet. Weiterhin betrifft die Erfindung Papiere, 10 welche mit diesem Verfahren hergestellt sind und das Bedrucken von Papieren, die mit diesem Verfahren hergestellt sind.

Papierstreichmassen bestehen im wesentlichen aus einem zumeist weißen Pigment, einem polymeren Bindemittel und Additiven, welche 15 beispielsweise die rheologischen Eigenschaften der Streichfarbe und die Eigenschaften der Oberfläche des gestrichenen Papiers im gewünschten Sinn beeinflussen. Solche Additive werden häufig auch als "Cobinder" bezeichnet. Durch das Bindemittel werden die Pigmente auf dem Papier fixiert und der Zusammenhalt in der 20 erhaltenen Beschichtung gewährleistet.

Durch die Beschichtung mit Papierstreichmassen erhalten Rohpapiere eine glatte, einheitlich weiße Oberfläche. Die Papierstreichmassen bewirken zudem eine Verbesserung der Bedruckbarkeit 25 des Papiers. Um optimale Qualitäten zu bekommen, werden Papiere häufig auch zweimal oder dreimal beschichtet, das heißt, daß auf ein bereits vorbeschichtetes oder "vorgestrichenes" Papier ein zweites oder ein drittes Mal eine Streichmasse aufgetragen wird.

30 Die Beschichtung von Papier mit Papierstreichmassen ist heutzutage gut bekannt, siehe z.B. "The Essential Guide to Aqueous Coating of Paper and Board", T.W.R. Dean (ed.), published by the Paper Industry Technical Association (PITA), 1997.

35 Eines der wichtigsten Ziele, die durch das Beschichten von Papier mit Streichfarben angestrebt werden, ist die Erhöhung der Weiße des Papiers. Für den Fachmann besteht die Aufgabe, durch das Beschichten von unbeschichtetem Papier, das im folgenden auch Streichroh papier oder Rohpapier genannt wird, oder von bereits 40 vorbeschichtetem Papier, das im folgenden "vorgestrichenes Papier" genannt wird, Papier mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit höherer Weiße zur Verfügung zu stellen.

Zu diesem Zwecke setzt man der Streichmasse, insbesondere derjenigen, die die oberste Schicht bilden soll, sogenannte "Weißtöner" (Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzfarbstoffe) oder "optische Aufheller" zu. Dabei handelt es sich um farbstoffähnliche flu-

oreszierende Verbindungen, die das für das menschliche Auge nicht sichtbare, kurzwellige, ultraviolette Licht absorbieren und als längerwelliges blaues Licht wieder abgeben, wodurch dem menschlichen Auge eine höhere Weiße vermittelt wird, so daß der Weißgrad 5 erhöht wird.

Bei den in der Papierindustrie verwendeten optischen Aufhellern handelt es sich meistens um 1,3,5-Triazinyl-Derivate der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, die zusätzliche Sulfonsäuregruppen tragen können. Eine Übersicht über solche Aufheller 10 findet sich beispielsweise in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, OPTICAL BRIGHTENERS - Chemistry of Technical Products. Es kommen aber auch neuere Aufhellertypen in Frage, z. B. Derivate des 15 4,4'-Distyrylbiphenyls, wie sie ebenfalls in der vorher genannten Literatur Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry beschrieben sind.

Der Einsatz der optischen Aufheller in der Streichmasse führt 20 aber nur dann zum optimalen Erfolg, wenn diese in der fertigen Beschichtung des Papiers in einer optimalen Struktur, Konformation und Verteilung vorliegen, da z.B. bei Stilbenen nur die trans-Form optisch aktiv ist und diese nur dann maximal fluoresziert, wenn sie monomolekular verteilt und in einer Ebene festge- 25 halten wird (K. P. Kreutzer, Grundprozesse der Papiererzeugung 2: Grenzflächenvorgänge beim Einsatz chemischer Hilfsmittel, H.-G. Völkel und R. Grenz (Hrsg.), PTS München, 2000, PTS-Manuskript: PTS-GPE - SE 2031-2). Um dies zu erreichen, werden der Papierstreichmasse polymere Verbindungen zugesetzt, die den Effekt des 30 optischen Aufhellers in der Streichmasse verstärken und als "Aktivator", "Träger" oder "Carrier" bezeichnet werden. Diese Aktivatoren wurden bisher grundsätzlich der Papierstreichmasse beigemischt. Eine wichtige Funktion der eingangs erwähnten Cobinder in Streichfarben ist ihre aufhelleraktivierende Wirkung. Als 35 geeignete Cobinder kann man wasserlösliche Polymere, z. B. Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, anionische oder nicht-ionische abgebaute Stärken, Kasein, Soja-Protein, wasserlösliche Styrol-Acrylat-Copolymerisate und acrylesterhaltige Copolymerisate verwenden (siehe z.B. K. P. Kreutzer, a.a.O.).

40 Alle diese Verbindungen, die im folgenden als "Aktivatoren" bezeichnet werden, sind polymere Verbindungen, deren Problematik darin besteht, daß sie die Viskosität der Streichmassen erhöhen. Dadurch sind einer Erhöhung ihrer Aufwandmenge, um eine höhere 45 Weiße zu bekommen, enge Grenzen gesetzt. Besonders wirksam bzgl. der Aktivierung von optischen Aufhellern sind Papierstreichmassen mit Polymerisaten und Copolymerisaten, die N-Vinylformamid ein-

polymerisiert enthalten, wie in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 55 592.6 beschrieben.

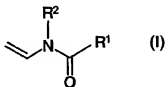
Dieser Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Methode zu entwickeln, mit der der Weißgrad von gestrichenem Papier erhöht werden kann.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von mit einer mindestens einen optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse beschichtetem Papier gefunden, in dem man Roh-Papier oder vorgestrichenes Papier vor Aufbringen der optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse mit mindestens einer Substanz behandelt, die die Wirksamkeit von optischen Aufhellern verstärkt.

Überraschend ist dabei, daß die starke Erhöhung der Weiße auch dann erhalten wird, wenn die den Aufheller enthaltende Streichmasse selbst keinen Aktivator für den optischen Aufheller enthält.

Weiterhin wurde gefunden, daß Polymere und Copolymere, im folgenden (Co)Polymere genannt, die mindestens ein N-Vinylcarbonsäureamid, z.B. der Formel (I), einpolymerisiert enthalten, eine besonders starke Verbesserung der Eigenschaften des gestrichenen Papiers bewirken, wenn man sie erfindungsgemäß auf das Roh-Papier oder vorgestrichene Papier aufbringt, bevor man das Papier mit einer Streichmasse beschichtet, die mindestens einen optischen Aufheller enthält. Insbesondere werden Helligkeit und/oder Weiße erhöht.

30



In Formel I bedeuten R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_{20} -Alkyl, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann.

Bevorzugt sind R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 bis C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C_1 bis C_4 -Alkyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl und insbesondere Wasserstoff.

R^1 und R^2 können auch gemeinsam eine 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltende, geradkettige oder verzweigte Kette bilden, bevorzugt eine 3 bis 6 und besonders bevorzugt eine 3 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltende. Gegebenenfalls können ein oder mehrere Kohlen-

stoffatome durch Heteroatome, wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, ersetzt sein.

Beispiele für die Reste R¹ und R² sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, 5 n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl.

Beispiele für Reste R¹ und R², die gemeinsam eine Kette bilden, 10 sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 2-Methyl-1,5-pentylen, 1,6-Hexylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen.

15 Beispiele für solche N-Vinylcarbonsäureamide gemäß Formel (I) sind N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionsäureamid, N-Vinylbuttersäureamid, N-Vinylisobuttersäureamid, N-Vinyl-2-Ethylhexansäureamid, N-Vinyldekansäureamid, N-Vinyl-dodekansäureamid, N-Vinylstearinsäureamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N- 20 Methyl-N-vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylpropionsäureamid, N-Methyl-N-vinylbuttersäureamid, N-Methyl-N-Vinylisobuttersäureamid, N-Methyl-N-Vinyl-2-Ethylhexansäureamid, N-Methyl-N-Vinyldekansäureamid, N-Methyl-N-Vinyl-dodekansäureamid, N-Methyl-N-Vinylstearinsäureamid, N-Ethyl-N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-Vinylacetamid, 25 mid, N-Ethyl-N-Vinylpropionsäureamid, N-Ethyl-N-Vinylbuttersäureamid, N-Ethyl-N-Vinylisobuttersäureamid, N-Ethyl-N-Vinyl-2-Ethylhexansäureamid, N-Ethyl-N-Vinyldekansäureamid, N-Ethyl-N-Vinylstearinsäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinylformamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinylacetamid, 30 N-*iso*-Propyl-N-Vinylpropionsäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinylbuttersäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinylisobuttersäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinyl-2-Ethylhexansäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinyldekansäureamid, N-*iso*-Propyl-N-Vinylstearinsäureamid, N-n-Butyl-N-Vinylformamid, N-n-Butyl-N-Vinylacetamid, 35 cetamid, N-n-Butyl-N-Vinylpropionsäureamid, N-n-Butyl-N-Vinylbuttersäureamid, N-n-Butyl-N-Vinylisobuttersäureamid, N-n-Butyl-N-Vinyl-2-Ethylhexansäureamid, N-n-Butyl-N-Vinyldekansäureamid, N-n-Butyl-N-Vinylstearinsäureamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam.

40 Bevorzugt sind N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt ist N-Vinylformamid.

45 Auch wenn man das vor- oder unbeschichtete Papier mit anderen als Aktivatoren für optische Aufheller bekannten wasserlöslichen Verbindungen vor dem Beschichten mit der Streichmasse, die minde-

stens einen optischen Aufheller enthält, behandelt, erhält man erfindungsgemäß eine Steigerung der Helligkeit und der Weiße des gestrichenen Papiers.

- 5 Beispielhaft für solche Aktivatoren seien genannt Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, anionische oder nichtionische abgebaute Stärken, Kasein, Soja-Protein, wasserlösliche Styrol-Acrylat-Copolymerisate und acrylesterhaltige Copolymere.
- 10 Beispielsweise sind solche Polyvinylalkohole als Aktivatoren einsetzbar, die Polymerisationsgrade im Bereich von ca. 500 - 2500 aufweisen, entsprechend Molmassen von ca. 20000 - 100000 g/mol. Die Hydrolysegrade der erfindungsgemäß einsetzbaren Polyvinylalkohole liegen in der Regel bei mindestens 70 Mol-%, bevorzugte
- 15 Polyvinylalkohole weisen einen Hydrolysegrad von entweder 98 - 99 oder 87 - 89 Mol-% auf und tragen als zumeist teilverseifte Polyvinylacetate einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 - 2 bzw. 11 - 13 Mol-%.
- 20 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyvinylalkohole weisen überwiegend 1,3-Dioleinheiten auf, der Gehalt an 1,2-Dioleinheiten liegt in der Regel unter 2 %, bevorzugt unter 1 %.
- Unter Polyvinylalkohol wird hierbei ein Polymer verstanden, welches zu mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew.% und insbesondere zu mindestens 90 Gew%, bezogen auf das Polymer, Vinylacetat in einpolymerisierter und gegebenenfalls gespaltener Form enthält.
- 30 Besonders geeignet sind solche Polyvinylalkohole, die unter den Markennamen Mowiol® (Clariant AG), Polyviol® (Wacker-Chemie GmbH), Rhodoviol® (Rhodia), Alcotex® (Revertex), Polivinol® (Rhodiatoco), Denka Poval® (Denki Kagaku Kogyo), Gohsenol® (Nippon Gohsei), Kurashiki Poval® (Kuraray), Shinetsu Poval® (Shinetsu Chem. Ind.), Unitika Poval® (Unitika), Elvanol® (Du Pont), Gelvatol® (Shawinigan Resins) und Lemol® (Borden) handelsüblich sind, besonders bevorzugt sind die Mowiol®, Polyviol® und Rhodoviol®-Marken.
- 35 Als Carboxymethylcellulose sind solche Produkte erfindungsgemäß als Aktivatoren einsetzbar, die eine Molmasse von 50000 bis 500000 g/mol aufweisen. Die Carboxymethylcellulose kann als Natriumsalz oder als freie Säure oder als Mischung davon eingesetzt werden, bevorzugt als Natriumsalz. Der Substitutionsgrad an
- 45 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit kann zwischen 0,5 und 1,5 betragen.

Als anionische oder nichtionische abgebaute Stärken als Aktivatoren sind beispielsweise Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Methyl-, Ethyl- oder Carboxymethylstärken erfindungsgemäß einsetzbar, die eine Molmasse zwischen 50000 und 2000000 g/mol aufweisen.

Als acrylesterhaltige Copolymere werden hierbei Copolymere verstanden, welches zu mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew% und insbesondere zu mindestens 70 Gew%, bezogen auf das Copolymer, mindestens einen Acrylsäureester in einpolymerisierter Form enthalten, beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethyl-ester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester enthalten. Als weitere Monomere können beispielsweise Acrylsäure, 15 Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, N-Vinylpyrrolidon oder Hydroxybutylvinylether in einpolymerisierter Form enthalten sein. Diese acrylesterhaltigen Copolymere können beispielsweise in Form ihrer wässrigen Lösungen 20 oder Dispersionen mit einem Copolymergehalt von 10 bis 75 Gew%, bevorzugt 20 bis 60 Gew% verwendet werden.

Bevorzugt werden hier die Acrosol®-Marken der BASF AG verwendet, beispielsweise Acrosol® A30D, A40D, B37D, C50L oder E20D, bevorzugt Acrosol® C50L.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß Polyvinylalkohole und/oder (Co)Polymere, die N-Vinylcarbonsäureamide in einpolymerisierter Form enthalten, verwendet, besonders bevorzugt (Co)Polymere, die 30 Monomere der Formel (I) in einpolymerisierter Form enthalten.

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Aktivatoren ist an sich bekannt.

35 Zum Beispiel ist die Herstellung der Polymerisate und Copolymerisate von N-Vinylformamid ($R^1 = R^2 = H$ in (I)), die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden können, in EP-B1 71 050 beschrieben.

40 Auch die Synthese von N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamiden und deren Polymerisaten und Copolymerisaten ist bekannt oder erfolgt nach bekannten Methoden, siehe z.B. Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Edition, Volume 24, J. Wiley & Sons, NY, 1995, N-vinylamide polymers, page 1070; Uchino, N., Machida, S., 45 Japan. Kokai JP 51100188 (C.A. 86:73393) oder DE-A 42 41 117.

Die Herstellung von Polymeren und Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon ist beispielsweise bekannt aus Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Robert L. Davidson ed., McGraw-Hill, New York, 1980.

- 5 Polyvinylalkohol wird seit 1939 im industriellen Maßstab hergestellt und seit vielen Jahrzehnten in der Papierherstellung verwendet (Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Robert L. Davidson ed., McGraw-Hill, New York, 1980).
- 10 Die erfindungsgemäß verwendbaren (Co)polymerisate sind beispielsweise erhältlich durch (Co)polymerisieren von
- a) 5 bis 100 Mol-% eines oder mehrerer N-Vinylcarbonsäureamide, z.B. der Formel (I),
- 15
- b) 0 bis 95 Mol-% monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder deren Alkalimetall- und Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- 20 c) bis zu 30 Mol-% anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar sind und gegebenenfalls
- d) bis zu 2 Mol-% an Verbindungen, die mindestens zwei
- 25 ethylenisch ungesättigte nicht-konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,
- wobei die Summe immer 100 mol% beträgt, und gegebenenfalls anschließend teilweiser oder vollständiger Abspaltung der Carbonsäuregruppen aus den in das (Co)polymerisat einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamide unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen.
- 30

Als Monomere der Gruppe a) kommen beispielsweise die oben angeführten N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) in Betracht.

Zur Herstellung der Copolymeren können die genannten Monomeren entweder allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, 40 N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam und besonders bevorzugt N-Vinylformamid. Die Copolymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe a) in Mengen von 5 bis 100, vorzugsweise 30 bis 100 Mol-% in einpolymerisierter Form.

- Als Monomere der Gruppe b) kommen monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze dieser Monomeren in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder auch Mischungen der genannten Carbonsäuren, insbesondere Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Monomeren der Gruppe b) können entweder in Form der freien Carbonsäuren oder in partiell oder vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet man beispielsweise Alkalimetall-, Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin.
- 20 Morpholin, Diethylenetriamin oder Tetraethylenpentaamin. Die Copolymerisate enthalten mindestens ein Monomer aus der Gruppe b) in einer Menge von 95 bis 0, vorzugsweise 70 bis 0 Mol-% in einpolymerisierter Form.
- 25 Die Copolymerisate aus den Monomeren a) und b) können gegebenenfalls dadurch modifiziert werden, daß man bei der Copolymerisation mindestens eine andere monoethylenisch ungesättigte Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist, einsetzt. Geeignete Monomere der Gruppe c) sind beispielsweise
- 30 die Ester, Amide und Nitrile der unter a) angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 2- oder 4-Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat,
- 35 Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tertiär-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte. Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe c) Acrylamidoglykolsäure,
- 45 Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure

- sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylphosphat, Allylphosphat und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Weitere geeignete Verbindungen dieser Gruppe sind N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat und Vinylpropionat. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren der Gruppe c) einzusetzen, z.B. Mischungen aus Acrylester und Vinylacetat, Mischungen aus verschiedenen Acrylestern, Mischungen aus Acrylestern und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und Hydroxyethylacrylat. Von den Monomeren der Gruppe c) verwendet man vorzugsweise Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylimidazol oder Mischungen aus diesen Monomeren, z.B. Mischungen aus Acrylamid und Vinylacetat oder Mischungen Acrylamid und Acrylnitril. Sofern die Monomeren der Gruppe c) zur Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden, sind sie in Mengen bis zu 30 Mol-% in den Copolymerisaten in einpolymerisierter Form vorhanden, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 20 Mol-%.

- Die Copolymerisate aus den Monomeren a) und b) sowie gegebenenfalls c) können weiterhin dadurch modifiziert werden, daß man die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines Monomeren der Gruppe d) vornimmt, bei der es sich um Verbindungen handelt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Die Mitverwendung der Monomeren der Gruppe d) bei der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der K-Werte (s.u.) der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen der Gruppe d) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glycoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyethylenglykole oder Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Verbindungen wasserlösliche Monomere, wie Glykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts bis zu 3.000. Sofern die Monomeren der Gruppe d) zur Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden, betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%. Im Falle ihres Einsatzes sind sie vorzugsweise zu 0,01 bis 1 Mol-% in den Copolymerisaten in einpolymerisierter Form enthalten.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen, die durch (Co)Polymerisieren von

10

- a) 30 bis 100 Mol-% N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam oder deren Mischungen,
- 5 b) 70 bis 0 Mol-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzen oder deren Mischungen und
- c) 0 bis 30 Mol-% Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylimidazol oder deren Mischungen,
- 10

wobei die Summe immer 100 mol% beträgt, und gegebenenfalls anschließender partieller oder vollständiger Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamideinheiten erhältlich sind.

- 15 Beispielhaft genannt seien Homopolymere aus N-Vinylformamid, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Acrylamid, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Acrylnitril, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und Vinylacetat,
- 20 Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure, Acrylnitril und Vinylacetat, Copolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylsäure, Acrylamid und Acrylnitril. In den zuletzt beschriebenen Copolymerisaten kann die Acrylsäure ganz oder teilweise durch
- 25 Methacrylsäure ersetzt sein. Acrylsäure oder Methacrylsäure können partiell oder vollständig mit Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid oder Ammoniak neutralisiert sein.

Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten radikal-

- 30 lischen Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden.

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C, gegebenenfalls bei vermindertem oder erhöhtem Druck. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxyd und reduzierend wirkenden

- 40 Verbindungen, z.B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

- 45 Die Copolymerisate werden bevorzugt durch Lösungspolymerisation in Wasser hergestellt, wobei man die Monomeren der Gruppe b) vorzugsweise in der Salzform einsetzt und den pH-Wert während der

11

Polymerisation zwischen 4 und 10, bevorzugt zwischen 6 und 8 hält. Um den pH-Wert während der Copolymerisation konstant zu halten, ist es zweckmäßig, geringe Mengen, z.B. 0,5 bis 2 Gew.-%, eines Puffers, wie beispielsweise Dinatriumhydrogenphosphat zuzusetzen. Als Polymerisationsinitiator werden vorzugsweise wasserlösliche Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(4-Methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder 4,4'-Azo-bis-(4'-cyan-pentansäure) verwendet.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen oder Dispersionen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der (Co)Polymerisation vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu copolymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der (Co)Polymerisation Verwendung finden.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel können dienen z.B. Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n- oder iso-Butanol, oder Ketone, wie Aceton, Ethylmethylketon, Diethylketon oder iso-Butylmethylketon.

Um niedrigmolekulare Copolymerisate herzustellen, führt man die Copolymerisation in Gegenwart eines Reglers durch. Geeignete Regler sind beispielsweise sekundäre Alkohole, wie Isopropanol und sek.-Butanol, Hydroxylamin, Ameisensäure sowie Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercapto-butanol, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, tert.-Butylmercaptan, Octylmercaptan und Dodecylmercaptan. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, angewendet. Sofern man sekundäre Alkohole als Regler verwendet, kann die Polymerisation auch in Gegenwart wesentlich größerer Mengen erfolgen, z.B. in Mengen bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. In diesen Fällen sind die sekundären Alkohole gleichzeitig Lösemittel für die Monomeren.

12

Die so erhältlichen (Co)polymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 50 bis 250. Die K-Werte werden bestimmt nach H.Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei pH 7, 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-%.

5

Die (Co)Polymerisation kann aber auch in anderer, dem Fachmann an sich bekannter Weise durchgeführt werden, z.B. als Lösungs-, Fällungs-, Wasser-in-Öl-Emulsions- oder umgekehrte Suspensionspolymerisation. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation.

10

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

15 Je nach Polymerisationsbedingungen erhält man bei der

(Co)Polymerisation (Co)Polymerisate eines unterschiedlichen Molekulargewichtes, das in dieser Schrift mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher charakterisiert wird. (Co)Polymerisate mit einem hohen K-Wert, z.B. oberhalb von 80, werden vorzugsweise durch

20 (Co)Polymerisieren des N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamids (I) in Wasser hergestellt. (Co)Polymerisate mit einem hohen K-Wert erhält man darüberhinaus beispielsweise durch (Co)Polymerisieren der Monomeren in Form der umgekehrten Suspensionspolymerisation oder durch (Co)Polymerisieren der Monomeren nach dem Verfahren
25 der Wasser-in-Öl-Polymerisation.

Bei dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation sowie der Wasser-in-Öl-Polymerisation verwendet man als Ölphase gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Hexan, Heptan, Cyclo-
30 hexan, Dekalin oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol und Cumol. Das Verhältnis von Ölphase zu wäßriger Phase beträgt bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation beispielsweise 10:1 bis 1:10.

35 (Co)Polymerisat mit einem niedrigen K-Wert, z.B. unterhalb von 80, erhält man, wenn man die (Co)Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern oder in einem Lösungsmittel durchführt, das die (Co)Polymerisation regelt, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, oder Ketone, wie Aceton, Ethyl-
40 methylketon, Diethylketon oder iso-Butylmethylketon.

(Co)polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten und entsprechend niedrigen K-Werten erhält man weiterhin mit Hilfe der üblichen Methoden, d.h. Einsatz größerer Mengen an Polymerisations-
45 einitiator oder Verwendung von Polymerisationsreglern oder Kombinationen der genannten Maßnahmen.

13

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren (Co)Polymerisate ist nicht beschränkt. Bevorzugt werden (Co)Polymerisate mit K-Werten zwischen 30 und 110, wobei K-Werte zwischen 40 und 90 besonders bevorzugt sind.

5

Die N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamide, beispielsweise der Formel (I) und besonders N-Vinylformamid, in einpolymerisierter Form enthaltenden (Co)Polymerisate können erfindungsgemäß sowohl in teilweise oder vollständig gespaltener als auch in ungespaltener

- 10 Form eingesetzt werden. Bevorzugt ist ein Hydrolysegrad zwischen 0 und 30%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 20% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0 und 10%. Die Art der Abspaltung der Carbonsäure- beziehungsweise Formylgruppe ist dabei nicht beschränkt, sie kann beispielsweise in Gegenwart von Säure oder
- 15 Base erfolgen, bevorzugt ist die Spaltung in Gegenwart von Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak oder Amine. Dabei können durch Teilhydrolyse, z.B. eines (Meth)acrylate und N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamide, beispielsweise der Formel (I) in einpolymerisierter Form
- 20 enthaltenden Copolymers, amphotere (Co)Polymere entstehen.

Besonders einfach erhält man kationische Copolymerisate von N-Vinylformamid dadurch, daß man Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit definierten Mengen von Säure oder Base hydrolytisch zu dem

- 25 gewünschten Hydrolysegrad spaltet, wie in der EP-B1 071 050 beschrieben. Die dabei an der Polymerkette entstehenden Aminogruppen sind je nach pH-Wert der Lösung mehr oder weniger protoniert und verleihen damit dem Polymeren einen mehr oder weniger kationischen Charakter.

30

Wird eine Abspaltung der Carbonsäuregruppe gewünscht, so kann diese beispielsweise in Wasser durchgeführt werden.

- Die Abspaltung der Formylgruppe in der Hydrolyse erfolgt bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 200, vorzugsweise 40 bis 180 °C, in Gegenwart von Säuren oder Basen. Die Hydrolyse in Gegenwart von Säuren oder Basen wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 70 bis 90 °C durchgeführt.

- 40 Pro Carbonsäuregruppenäquivalent im Poly-N-alkyl-N-vinylcarbonsäureamid benötigt man für die saure Hydrolyse etwa 0,05 bis 1,5 Äquivalente einer Säure, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure. Der pH-Wert bei der sauren Hydrolyse liegt in dem Bereich von 2 bis 0, vorzugsweise bei 1 bis 0.
- 45 Die Hydrolyse von N-Vinylformamid verläuft wesentlich rascher als die von (Co)Polymerisaten anderer N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamide, wie z. B. des N-Methyl-N-Vinylformamids, und kann daher

14

unter schonenderen Bedingungen, d.h. bei niedrigeren Temperaturen und ohne einen hohen Überschuß von Säuren, durchgeführt werden.

- Darüberhinaus läßt sich die Hydrolyse der Formylgruppen des Poly-
5 N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamids auch in alkalischem Medium durchführen, z.B. in dem pH-Bereich von 11 bis 14. Dieser pH-Wert wird vorzugsweise durch Zugabe von Natronlauge oder Kalilauge eingestellt. Es ist jedoch auch möglich Ammoniak, Amine und/oder Erdalkalimetallbasen zu verwenden. Für die alkalische Hydrolyse
10 verwendet man 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 1,0 Äquivalente einer Base.

- Die Spaltung kann auch bei hohen Temperaturen, beispielsweise über 100 °C, bevorzugt 120 bis 180 °C, besonders bevorzugt 140 bis
15 160 °C in Gegenwart eines Lösungsmittels, z.B. Wasser, ohne Säure oder Base durchgeführt werden. Bevorzugt wird dies bei Bedingungen oberhalb des kritischen Punktes durchgeführt, beispielsweise mit überkritischem Wasser.

- 20 Bei der Hydrolyse, d.h. die Carbonsäuregruppe wird in Wasser in Gegenwart von Säuren oder Basen aus dem Poly-N-vinylcarbonsäureamid abgespalten, erhält man als Nebenprodukt Carbonsäure, beispielsweise Ameisensäure, beziehungsweise deren Salze.

- 25 Die dabei erhaltenen Lösungen können ohne weitere Aufarbeitung in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, die Hydrolysebeziehungsweise Solvolysenprodukte können aber auch abgetrennt werden.

- 30 Zur Abtrennung werden die erhaltenen Lösungen beispielsweise mit Ionentauschern behandelt. Der von den Hydrolyseprodukten abgetrennte Rückstand kann dann in die Streichmassen eingearbeitet werden beziehungsweise als Aktivator zur Vorbehandlung verwendet werden.

35

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren (Co)Polymere ist, wie oben ausgeführt, nicht beschränkt, doch sollte es dem jeweiligen Auftragsverfahren angepaßt sein. Für den Auftrag z. B. mit einem Rakel sollte das Molekulargewicht relativ hoch

- 40 sein, während es für den Auftrag mit einer Sprüheinrichtung relativ niedrig sein sollte.

Das Aufbringen der Aktivatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die Oberfläche des Streichrohpapiers oder vorgestrichenen

- 45 Papiers kann nach den für die Oberflächenbehandlung von Papier in der Papierindustrie üblichen Methoden erfolgen. Man kann dazu bekannte Auftragsaggregate verwenden, wie z. B. Filmpressen, Leim-

15

pressen, verschiedene Streichaggregate mit Rakeln, Schabern (engl. blades) oder Luftbürsten, oder auch Sprüheinrichtungen, wie sie z. B. für das Aufbringen von Stärke in der EP-A 373 276 oder für das Aufbringen von Streichmassen von V. Nissinen, Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001, 11/12, S 794 - 806, beschrieben werden. Das Auftragen der Aktivatoren kann aber auch bei der Kalandrierung des Papiers über die Befeuchtung erfolgen.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß der Aktivator in einem Arbeitsgang vor dem Aufbringen der Streichmasse, die optischen Aufheller enthält, auf das rohe oder vorgestrichene Papier aufgebracht wird.

Besonders bevorzugt ist das Aufbringen mittels einer Leimpresse, oder, bei mehreren Streichvorgängen, statt eines Vor- oder Mittelstrichs, da dadurch ein weiterer Arbeitsschritt eingespart werden kann.

Das für die erfindungsgemäße Vorbehandlung einsetzbare, gegebenenfalls bereits vorgeleimte, ungestrichene Rohpapier hat in der Regel einen Wassergehalt von nicht mehr als 10 Gew%, bevorzugt nicht mehr als 8 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 Gew% und insbesondere zwischen 5 und 8 Gew%.

Das für die erfindungsgemäße Vorbehandlung einsetzbare vorgestrichene Papier hat in der Regel bereits einen oder zwei Streichvorgänge erfahren.

Die Aktivatoren können aus wäßriger Lösung oder als Lösung in Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, Essigsäureethylester, Aceton oder N-Methylpyrrolidon, bevorzugt aus wäßriger Lösung auf das Papier aufgebracht werden, wobei die Konzentration so gewählt werden sollte, daß das jeweilige Auftragsverfahren bedingt durch z.B. die Viskosität der aufzutragenden Substanz oder Lösung optimal durchgeführt werden kann.

Übliche Konzentrationen liegen zwischen 10 und 60 Gew%.

Die Aktivatoren können als einzelne Substanzen, aber auch in Gemischen miteinander auf das Papier aufgetragen werden. Man kann die Aktivatoren aber auch im Gemisch mit anderen Papierchemikalien, die andere Papiereigenschaften beeinflussen, auf die Papieroberfläche auftragen. Solche Papierchemikalien, die zusammen mit den Aufhelleraktivatoren entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren auf das Papier aufgebracht werden können, sind z. B. Stärke, kationische Stärke, andere Stärkederivate wie z. B. Hydroxyethyl-, Hydroxymethyl-, Methyl- oder Ethylstärkeether, an-

dere Polysaccharide wie z. B. Guar oder Guarderivate, carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxymethyl-, Methyl- oder Ethylcelluloseether oder Oberflächenleimungsmittel.

- 5 Selbstverständlich kann die aktivatorenhaltige Masse neben mindestens einem Aktivator und gegebenenfalls Lösungsmittel noch mindestens ein Pigment, mindestens ein an sich bekanntes Bindemittel sowie gegebenenfalls andere papiertypische Hilfsmittel enthalten (s.u.).

10

Optische Aufheller werden jedoch bevorzugt erst mit einer Streichmasse in einem folgenden Schritt aufgebracht (s.u.).

- Die Menge, in der man den Aktivator entsprechend dem erfindungs-
15 gemäßen Verfahren auf das Papier aufbringt, kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen sollte man pro m² Papier eine Menge von 0,05 g bis 5 g auftragen, wobei aber eine Menge von 0,1 g bis 3 g vorzuziehen ist.

- 20 Nach dem Aufbringen der Aktivatoren auf das rohe oder vorgestrichene Papier kann z.B. durch Infrarotstrahler, getrocknet werden, um gegebenenfalls enthaltenes Lösungsmittel zu entfernen, und falls gewünscht, noch bei einer Temperatur zwischen 15 und 100 °C kalandriert (satinert) werden.

25

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die Weiße des Papiers häufig weiter steigern läßt, wenn man zusätzlich zur Vorbehandlung des Papiers der Streichmasse einen geeigneten Aktivator für den optischen Aufheller zufügt. Dabei kann es sich um den gleichen

- 30 Aktivator handeln, wie er zur Vorbehandlung des Streichrohpapiers oder zu einem der vorhergehenden Striche verwendet wurde, aber auch um einen anderen Aktivator. Geeignete Aktivatoren sind beispielsweise die bereits oben angeführten. Bevorzugt sind solche (Co)Polymere, die N-Vinylcarbonsäureamide, z.B. die o.g.
35 N-Vinyl-N-Alkylcarbonsäureamide der Formel (I), in einpolymerisierter Form enthalten. Auch hier können die N-Vinylcarbonsäureamide enthaltenden (Co)polymere sowohl in teilweise oder vollständig gespaltener als auch in ungespaltener Form eingesetzt werden. Bevorzugt ist ein Hydrolysegrad zwischen 0 und 30%, besonders
40 bevorzugt zwischen 0 und 20% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0 und 10%.

Die Menge an Aktivator in der Streichmasse wird man so wählen, daß die Viskosität der Streichmasse in verarbeitungstechnisch

- 45 günstigen Bereichen liegt. Üblicherweise beträgt sie zwischen 0,2 und 10 % bezogen auf das Pigment in der Streichmasse.

17

Die Menge an (Co) Polymeren, die N-Alkyl-N-Vinylcarbonsäureamide enthalten, z.B. der Formel (I), die der Papierstreichmasse zugegeben werden kann, richtet sich nach der Menge des Aufhellers in der Streichmasse.

5

Normalerweise gibt man 0,2 bis 2 Gewichtsteile optischen Aufheller pro 100 Gewichtsteile Pigment in die Streichmasse. Von dem (Co) Polymer gibt man üblicherweise die gleiche bis die fünffache Menge des optischen Aufhellers zur Streichmasse, also 0,2 bis 10

10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,5 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gewichtsteile.

Die nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung mit einem Aktivator aufgebraute Papierstreichmasse enthält bevorzugt mindestens

15 einen optischen Aufheller.

Neben dem Aktivator enthalten die Papierstreichmassen noch mindestens ein Weißpigment und mindestens ein Bindemittel.

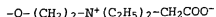
20 Die Papierstreichmassen können noch weitere dem Fachmann bekannte Bestandteile enthalten. In Betracht kommen z.B. Verlaufshilfsmittel, Verdicker, Benetzungshilfsmittel für die Pigmente etc.

Die optischen Aufheller, die in Verbindung mit dem erfindungs-
25 gemäßen Verfahren verwendet werden können, sind nicht beschränkt. Beispielsweise können solche Aufheller verwendet werden, wie sie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, OPTICAL BRIGHTENERS - Chemistry of Technical Products beschrieben sind.

30

Geeignete optische Aufheller gehören beispielsweise zur Gruppe der Distyrylbenzole, beispielsweise Cyano-substituierte 1,4-Distyrylbenzole mit Cyanogruppen in den Positionen 2' und 3' [CAS-RegNr. 79026-03-2], bzw in Position 2' und 2'' [13001-38-2], 3'

35 und 3'' [36755-00-7], 3' und 4'' [79026-02-1] sowie 4' und 4'' [13001-40-6], oder amphotere Verbindungen, wie z.B. [84196-71-4], die in 2' und 2''-Position jeweils eine Gruppe

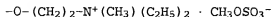


40

tragen, zur Gruppe der Distyrylbiphenyle, beispielsweise 4,4'-Di(2-sulfostryryl)biphenyl dinatriumsalz [27344-41-8], 4,4'-Di(3-sulfostryryl)biphenyl dinatriumsalz [51119-63-2], 4,4'-Di(4-chloro-3-sulfostryryl)biphenyl dinatriumsalz

45 [42380-62-1], 4,4'-Di(6-chloro-3-sulfostryryl)biphenyl dinatriumsalz [60477-28-3], 4,4'-Di(2-methoxystyryl)biphenyl [40470-68-6]

oder ein 4,4'-di(styryl)biphenyl, das in Position 2 am Styrylrest eine Gruppe



- 5 trägt [72796-88-4], zur Gruppe der Divinylstilbene, beispielsweise 4,4'-Di(ethoxycarbonylvinyl)stilben [60683-03-6] oder 4,4'-Di(cyanovinyl)stilben [60682-87-3], zur Gruppe der Triazin-aminostilbene, z.B. 1,3,5-Triazinyl-derivate der 4,4'-Diamino-
- 10 stilbene-2,2'-disulfonsäure, wie Anilinoderivate die an den Triazin-Ringen jeweils in Position 3 folgende Reste tragen: einen Methoxyrest (CAS-RegNr. [3426-43-5]), Aminomethyl [35632-99-6], Ethylamino [24565-13-7], Hydroxyethylamino [12224-16-7], N-Hydroxyethyl-N-methylamino [13863-31-5], Bis-(Hydroxyethyl)amino
- 15 [4193-55-9], Morpholino [16090-02-1], Phenylamino [133-66-4], N-2-Aminocarbonyl-ethyl-N-2-hydroxyethylamino [68444-86-0] oder wie Anilinosulfonsäurederivate die an den Triazin-Ringen jeweils in Position 3 folgende Reste tragen: N-Hydroxyethylamino- und zusätzlich an der in position 5 des Triazinringes stehenden
- 20 Anilinogruppe eine Sulfonsäuregruppe in Position 3 (CAS-RegNr. [61968-74-9]), N-Bis(hydroxyethyl)amino- und zusätzlich an der Anilinogruppe eine Sulfonsäuregruppe in Position 3 (CAS-RegNr. [12224-02-1]), N-Bis(2-hydroxypropyl)amino- und zusätzlich an der Anilinogruppe eine Sulfonsäuregruppe in Position 4 (CAS-RegNr.
- 25 [99549-42-5]), N-Bis(hydroxyethyl)amino- und zusätzlich an der Anilinogruppe eine Sulfonsäuregruppe in Position 4 (CAS-RegNr. [16470-24-9]), N-Hydroxyethyl-N-methyl-amino- und zusätzlich an der Anilinogruppe eine Sulfonsäuregruppe in Position 4 (CAS-RegNr. [74228-28-7]), Diethylamino- und zusätzlich an der
- 30 Anilinogruppe Sulfonsäuregruppen in Position 2 und 5 (CAS-RegNr. [83512-97-4]), N-Bis(hydroxyethyl)amino- und zusätzlich an der Anilinogruppe Sulfonsäuregruppen in Position 2 und 5 (CAS-RegNr. [76482-78-5]), oder Morpholinogruppen und zusätzlich an der Anilinogruppe Sulfonsäuregruppen in Position 2 und 5 (CAS-RegNr.
- 35 [55585-28-9]), oder zur Gruppe der Stilbenyl-2H-triazole, z.B. Stilbenyl-2H-naphtho[1,2-d]triazole wie das Natriumsalz der 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)stilben-2-sulfonsäure
- [6416-68-8] oder solche, die in Position 6 am Naphtholring und an Position 2 des Stilbengerüsts eine Sulfonsäure tragen
- 40 [2583-80-4], beziehungsweise am Stilbengerüst in Position 2 eine Cyanogruppe und in Position 4' eine Chlorgruppe tragen
- [5516-20-1] oder z.B. Bis(1,2,3-triazol-2-yl)stilbene, wie z.B. 4,4'-Bis(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)stilben-2,2'-disulfonsäure
- 45 dikaliumsalz [52237-03-3] oder 4,4'-Bis(4-(4'-sulfo-phenyl)-1,2,3-triazol-2-yl)stilben-2,2'-disulfonsäure tetranatriumsalz [61968-72-7], oder zur Gruppe der Benzoxazole, z.B. Stilbenylbenzoxazole, beispielsweise 5,7-Dimethyl-2-(4'-phenylstil-

19

- ben-4-yl)benzoxazol [40704-04-9], 5-Methyl-2-(4'-(4''-methoxy-carbonyl)-phenylstilben-4-yl)benzoxazol [18039-18-4] oder solche, die in 4''-Position sonstige Heterocyclusen tragen, wie z.B. [64893-28-3], oder Bis(benzoxazole), z.B. Ethylen-, Thiophen-,
- 5 Naphthylen-, Phenylethylen- oder Stilbenverbrückte Bis-Benzoxazole, wie solche mit den CAS-Nummern [1041-00-5], [2866-43-5], [7128-64-5], [5089-22-5], [1552-46-1], [1533-45-5] oder [5242-49-9].
- 10 Weiterhin können verwendet werden Furane, Benzo[b]furane and Benzimidazole, wie z.B. Bis(benzo[b]furan-2-yl)biphenyle, beispielsweise sulfonierte 4,4'-bis(benzo[b]furan-2-yl)biphenyle oder kationische Benzimidazole, beispielsweise 2,5-Di(1-methylbenzimidazol-2-yl)furan [4751-43-3], [72829-17-5], [74878-56-1],
- 15 [74878-48-1] oder [66371-25-3], oder 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline, z.B. 1-(4-Amidosulfonylphenyl)-3-(4-chlorophenyl)-2-pyrazolin [2744-49-2], [60650-43-3], [3656-22-2], [27441-70-9], [32020-25-0], [61931-42-8] oder [81209-71-4], sowie tertiäre und quaternäre Aminsalze von 1,3-Diphenyl-2-pyrazolinderivaten, z.B.
- 20 [106359-93-7], [85154-08-1], [42952-22-7], [63310-12-3], [12270-54-1] oder [36086-26-7], sowie Cumarine, wie z.B. 7-Diethylamino-4-methylcumarin [91-44-1] sowie [6025-18-9], [19683-09-1], [3333-62-8], [63660-99-1], [26867-94-7] oder [52725-14-1] sowie Naphthalimide, wie z.B. 4-Acetylamino-N-(n-butyl)naphthalimid [3353-99-9], 4-Methoxy-N-methylnaphthalimid [3271-05-4], [3271-05-4], [22330-48-9], [25826-31-7],
- 25 [26848-65-7] oder [60317-11-5] sowie 1,3,5-Triazin-2-yl Derivative, beispielsweise (4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)pyren [3271-22-5] oder 4,4'-Di(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)stilben
- 30 [6888-33-1].

- Bevorzugt können 4,4'-Distyrylbiphenylderivate oder Stilbenderivate, die mit bis zu 6, besonders bevorzugt mit 2, 4 oder 6 Sulfonsäuregruppen substituiert sind, verwendet werden, bevorzugt
- 35 die Blankophor®-Marken der Firma Bayer AG, besonders bevorzugt sind Blankophor® P und Blankophor® PSG, bevorzugt sind weiterhin die Tinopal®-Marken der Firma Ciba Specialty Chemicals, besonders bevorzugt Tinopal® MC liquid, Tinopal® ABP-Z liquid, Tinopal® SPP-Z liquid und Tinopal® SK-B liquid und weiterhin bevorzugt
- 40 sind die Leukophor®-Marken der Firma Clariant AG, besonders bevorzugt Leukophor® APN, UO, NS oder SHR.

- Die in den Streichmassen verwendbaren Pigmente sind ebenfalls nicht beschränkt. Beispielsweise können Satinweiß (Calciumsulfocaluminat), Calciumcarbonat in gemahlener oder gefällter (präzipitierter) Form, Bariumsulfat in gemahlener oder gefällter Form,
- 45 Kaolin (Clay), kalzinierter Clay, Talkum, Silikate oder

organische Pigmente, z. B. Kunststoffe in Teilchenform, verwendet werden.

Die in den erfindungsgemäßen Streichmassen verwendbaren Binder

- 5 ((co)polymere Bindemittel) sind ebenfalls nicht beschränkt. Beispielsweise können Kasein, Stärke, Soja-Protein, Carboxymethylcellulose, Alginat und/oder Polyvinylalkohol oder Dispersionen, die Acrylsäure, Acrylsäureester, Vinylacetat und/oder Styrol in einpolymerisierter Form enthalten, z.B.
- 10 (Co)Polymere aus Acrylester/Styrol, Styrol/Butadien oder Vinylacetat, verwendet werden.

Die Papierstreichmassen können weiterhin z.B. Dispergiermittel enthalten. Geeignete Dispergiermittel sind Polyanionen,

- 15 beispielsweise von Polyphosphorsäuren oder von Polyacrylsäuren (Polysalze), welche üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge, enthalten sind.

Bei den Papierstreichmassen handelt es sich meist um wässrige

- 20 Papierstreichmassen. Der Wassergehalt kann je nach gewünschter Viskosität oder Verlaufeigenschaften eingestellt werden.

Der Gehalt an Wasser in der Papierstreichmasse wird üblicherweise auf 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Papierstreichmasse

- 25 (inclusive Wasser), eingestellt.

Die Verarbeitung der Streichmassen erfolgt völlig analog der Verarbeitung von Streichfarben nach dem Stand der Technik, z.B. nach "The Essential Guide to Aqueous Coating of Paper and Board",

- 30 T.W.R. Dean (ed.), Published by the Paper Industry Technical Association (PITA), 1997, dem "Ratgeber für die Verwendung von BASF-Erzeugnissen in der Papier- und Kartonstreicherei", BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland, B 376 d, 09.77 oder Ullmann's Encyclopädie der Technischen
- 35 Chemie, 4. Auflage, Bd. 17, S. 603 ff.

Gegebenenfalls kann noch ein Verdicker zugesetzt werden. Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxy-

- 40 methylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Zur Herstellung der Papierstreichmasse können die Bestandteile in bekannter Weise gemischt werden. Die Papierstreichmassen eignen sich zur Beschichtung z.B. von Papier oder Karton. Die Papier-

- 45 streichmasse kann dann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden Papiere oder Karton aufgebracht werden.

21

Die mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen beschichteten Papiere oder Kartons können in üblichen Verfahren, z.B. Offset-, Hoch- oder Tiefdruckverfahren oder nach Digitaldruckverfahren, wie z.B. Laserdruck- oder Ink-jet-Druckverfahren bedruckt werden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erleichtert dem Fachmann die schwierige Aufgabe, ein Rezept für eine Streichmasse auszuarbeiten, das herkömmlicherweise neben den vielen anderen, die Rheologie und die Beschichtungsqualität beeinflussenden Komponenten

- 10 auch noch den aufhellerverstärkenden Aktivator enthält. Es ist bekannt, daß Aktivatoren neben ihrer aufhellerverstärkenden Wirkung auch die Eigenschaften der Streichmasse verändern und durch ihre Wechselwirkung mit den optischen Aufhellern sogar die rheologischen Eigenschaften der Streichmasse beeinflussen. Da die
- 15 Streichmassen aber neben einem oder mehreren Pigmenten und neben einem oder mehreren Bindemitteln und dem optischen Aufheller noch zusätzlich Verdicker, Strichhärter, Verlaufmittel, Glanzgeber, Fließverbesserer, Dispergiermittel, Netzmittel, Gleitmittel, u.s.w. enthalten können, ist der Fachmann dankbar für jede Kompo-
- 20 nente, deren Eigenschaften er nicht berücksichtigen und die er nicht in die Streichmasse einarbeiten muß.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es aber auf diese Beispiele einzuschränken.

25

Als "Teile", % und ppm seien in dieser Schrift, wenn nicht anders angegeben, "Gewichtsteile", Gew% und Gew.ppm verstanden.

Beispiele

30

Herstellung eines Polyvinylformamids

Beispiel A

- 35 In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung werden 715 g destilliertes Wasser, 1,92 g Phosphorsäure (75%ig) und 1,31 g Natronlauge (25%ig) vorgelegt so daß ein pH-Wert von ca. 6,5 erreicht wird. Der Reaktor wird gerührt und auf 75°C erhitzt. Es wird ein leichtes Vakuum angelegt (ca. 400 mbar) und danach 204,2 g N-Vinylformamid über
- 40 einen Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Gleichzeitig werden 1,84 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 50 g Wasser, über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert. Nach der Zugabe des Starters wird noch drei Stunden lang auspolymerisiert.
- 45 Die Polymerlösung weist einen Festgehalt von 20,2% und einen K-Wert von 67.

22

Beispiel B Hydrolyse von Beispiel A:

Im selben Reaktor aus Beispiel A gibt man zuerst 2,5 g Natriumbisulfatlösung (40 %ig) und dann 22,9 g Natronlauge (25 %ig) zu.

- 5 Die Reaktionsmischung wird auf 80°C geheizt und 3 Stunden gerührt, dann auf 40°C abgekühlt und 13,1 g Salzsäure (30 %ig) zugegeben, so daß man einen pH-Wert von ca. 7 erreicht. Die leicht gelbliche Polymerlösung hat einen Hydrolysegrad von 5% (Enzymatische Bestimmung der resultierenden Ameisensäure).

10

Beispiel C

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflus-
kühler und Dosiervorrichtung werden 971 g destilliertes Wasser,
15 3,37 g Phosphorsäure (75%ig) und 4,73 g Natronlauge (25%ig) vor-
gelegt so daß ein pH-Wert von ca. 6,5 erreicht wird. Der Reaktor
wird gerührt und auf 75°C erhitzt. Es wird ein leichtes Vakuum an-
gelegt (ca. 400 mbar) und danach 360 g N-Vinylformamid über einen
Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Gleichzeitig werden 6 g
20 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 50 g Was-
ser, über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert. Nach der Zugabe
des Starters wird noch drei Stunden lang auspolymerisiert. Die
Polymerlösung weist einen Festgehalt von 35,3 % und einen K-Wert
von 45,9.

25

Beispiel D Hydrolyse von Beispiel C:

Im selben Reaktor aus Beispiel C gibt man zuerst 2,5 g Natriumbisulfatlösung (40 %ig) und dann 32,4 g Natronlauge (25 %ig) zu. Die
30 Reaktionsmischung wird auf 80°C geheizt und 3 Stunden gerührt dann
auf 40°C abgekühlt und 22,4 g Salzsäure (30 %ig) zugegeben, so daß
man einen pH-Wert von ca. 7 erreicht. Die leicht gelbliche
Polymerlösung hat einen Hydrolysegrad von 5,4 % (Enzymatische Be-
stimmung der resultierenden Ameisensäure).

35

Beispiel E

In einem gerührten Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflus-
kühler und Dosiervorrichtung werden 690 g destilliertes Wasser,
40 3,73 g Phosphorsäure (75%ig) und 5,25 g Natronlauge (25%ig) vor-
gelegt so daß ein pH-Wert von ca. 6,5 erreicht wird. Der Reaktor
wird gerührt und auf 75°C erhitzt. Es wird ein leichtes Vakuum an-
gelegt (ca. 400 mbar) und danach 400 g N-Vinylformamid über einen
Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Gleichzeitig werden 20 g
45 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 135 g Was-
ser, über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert. Nach der Zugabe
des Starters wird noch drei Stunden lang auspolymerisiert. Die

23

Polymerlösung weist einen Festgehalt von 45,3 % und einen K-Wert von 30,5.

Beispiel F Hydrolyse von Beispiel E:

5

Im selben Reaktor aus Beispiel 1 gibt man zuerst 2,5 g Natriumbisulfatlösung (40 %ig) und dann 45 g Natronlauge (25 %ig) zu. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C geheizt und 3 Stunden gerührt dann auf 40°C abgekühlt und 30,8 g Salzsäure (30 %ig) zugegeben, so daß 10 man einen pH-Wert von ca. 7 erreicht. Die leicht gelbliche Polymerlösung hat einen Hydrolysegrad von 4,3 % (Enzymatische Bestimmung der resultierenden Ameisensäure).

Beispiel 1

15

Ein handelsübliches holzfreies Streichrohpapier mit den in Tabelle 1 angegebenen optischen Eigenschaften wurde mit 15 g/m² einer Streichmasse mittels eines Handrakels beschichtet. Die Streichmasse enthielt 33% Wasser. Der nichtwäßrige Anteil bestand aus 70 Teilen Calciumcarbonat (Hydrocarb® 90 der Firma Flüss-Stauffer AG), 30 Teilen Kaolin (Amazon® 88, Firma Kaolin International), 8 Teilen einer Polymerdispersion auf Basis von Styrol und Butadien als Bindemittel (Styrolal® D 610, BASF Aktiengesellschaft), 0,5 Teilen eines 1,3,5-Triazinyl-Derivats 25 der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 2 Sulfonsäuregruppen (Tinopal® MC liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischem Aufheller und gegebenenfalls 2 Teilen eines als Rheologiehilfsmittel, Bindekraftverbesserer und Aktivator für den Aufheller fungierenden Polyvinylformamids aus Beispiel D mit 30 dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4%. Mit dieser gegebenenfalls der Streichfarbe zugefügten Menge an Aktivator (2%) erreicht man noch eine ausreichende Viskosität der Streichmasse für die Verarbeitung.

35 Das gestrichene Papier wurde entsprechend dem Stand der Technik getrocknet, kalandriert und wie folgt untersucht:

Die Weiße R 457 des Papiers wurde bestimmt nach DIN 53 145, Teil 2.

40

Die CIE-Weiße des Papiers wurde gemessen nach ISO 2469.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde auf das Streichrohpapier vor der Beschichtung mit der Streichmasse eine

45 10-prozentige wäßrige Lösung eines Polyvinylformamids mit dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4% (s.o., Beispiel D) mit dem Handrakerl so aufgetragen, daß nach dem Trocknen 2 g/ m² des Poly-

vinylformamids auf dem Papier verbleiben. Folgende Papiere wurden in Tabelle 1 miteinander verglichen:

- I : Streichrohpapier
- 5 II : Papier beschichtet mit der Streichmasse, die keinen Aktivator enthält.
- III : Papier beschichtet mit der Streichmasse, die 2 Teile Polyvinylformamid aus Beispiel D mit dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4% als Aktivator enthält.
- 10 IV : Papier gemäß dem Verfahren der Erfindung, das mit Polyvinylformamid vorbehandelt ist und mit einer Streichmasse, die keinen Aktivator enthält, beschichtet ist.
- V : Papier gemäß dem Verfahren der Erfindung, das mit Polyvinylformamid vorbehandelt ist, das aber in der Streichmasse zusätzlich 2 Teile Polyvinylformamid aus Beispiel D
- 15 mit dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4% als Aktivator enthält.

Aus der Tabelle 1 erkennt der Fachmann aus dem Vergleich der Zeilen II und IV, wie sehr die Papierweiße durch die Anwendung des

20 erfindungsgemäßen Verfahrens steigt. Aus dem Vergleich der Zeilen III und IV erkennt man, daß man durch die Verwendung des Aktivators in der Streichmasse bei weitem nicht die hohe Weiße bekommt wie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren. Aus dem Ver-

25 gleich der Zeilen IV und V erkennt man, daß man entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren die Weiße des Papiers weiter steigern kann, wenn man zusätzlich zur Vorbehandlung des Papiers der Streichmasse einen geeigneten Aktivator zusetzt. Aus dem Vergleich der Zeilen III und V erkennt man wiederum den großen Ef-

30 fekt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Tabelle 1

		Weißer R 457	Weißer CIE
35	I : Streichrohpapier	90,50	98,3
	II : Papier beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator)	91,19	100,4
	III : Papier beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator)	97,17	115,6
40	IV : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator) (erfindungsgemäß)	100,62	124,4
45	V : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator) (erfindungsgemäß)	102,67	129,8

25

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß ein 1,3,5-Triazinyl-Derivat der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 4 Sulfonsäuregruppen (Tinopal® ABP-Z liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischer Aufheller verwendet wurde.

Aus der Tabelle 2 erkennt man, daß die Vorteile des erfindungs-
gemäßen Verfahrens auch bei Verwendung eines optischen Aufhellers mit 4 Sulfonsäuregruppen auftreten.

Tabelle 2

	Weißer R 457	Weißer CIE
15 I : Streichrohpapier	90,50	98,3
II : Papier beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator)	91,52	98,0
III : Papier beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator)	99,14	117,7
20 IV : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator) (erfindungsgemäß)	105,28	131,6
25 V : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator) (erfindungsgemäß)	107,07	136,1

Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß ein 1,3,5-Triazinyl-Derivat der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 6 Sulfonsäuregruppen (Tinopal® SPP-Z liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischer Aufheller verwendet wurde, und daß gegebenenfalls 1,5 Teile eines als Rheologiehilfsmittel, Bindekraftverbesserer und Aktivator für den Aufheller fungierenden unhydrolysierten Polyvinylformamids aus Beispiel C mit dem K-Wert 45,9 zugegeben wurden.

Aus der Tabelle 3 erkennt man, daß die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens auch bei Verwendung eines optischen Aufhellers mit 6 Sulfonsäuregruppen auftreten. Ferner sieht man, daß die Anwesenheit eines zusätzlichen Aktivators, der sich von dem, mit welchem das Streichrohpapier behandelt wurde, unterscheidet, die Weißer des beschichteten Papiers weiter erhöhen kann.

Tabelle 3

		Weißer R 457	Weißer CIE
	I : Streichrohpapier	90,50	98,3
5	II : Papier beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator)	94,02	107,3
	III : Papier beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator)	100,74	124,3
10	IV : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator) (erfindungsgemäß)	105,98	136,8
15	V : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator) (erfindungsgemäß)	106,84	139,2

Beispiel 4

Ein handelsübliches holzfreies Streichrohpapier mit den in Tabelle 1 angegebenen optischen Eigenschaften wurde mit 15 g/m² einer Streichmasse mittels eines Handrakels beschichtet. Die Streichmasse enthält 33% Wasser. Der nichtwäßrige Anteil bestand aus 70 Teilen Calciumcarbonat (Hydrocarb® 90, Plüss-Stauffer AG), 30 Teilen Kaolin (Amazon® 88, erhalten über die Firma Kaolin International), 8 Teilen einer Polymerdispersion auf Basis von Styrol und Butadien als Bindemittel (Styronal® D 610, BASF Aktiengesellschaft), 0,5 Teilen eines 1,3,5-Triazinyl-Derivats der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 4 Sulfonsäuregruppen (Tinopal® ABP-2 liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischen Aufheller und jeweils 1,0 Teilen, 1,5 Teilen und 2,0 Teilen der folgenden Aktivatoren:

Polyvinylformamid mit dem K-Wert 45,9, unhydrolysiert

35 Polyvinylformamid mit dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4%.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde auf das Streichrohpapier vor der Beschichtung mit der Streichmasse eine 10-prozentige wäßrige Lösung eines Polyvinylformamids aus Beispiel D mit dem K-Wert 45,9 und dem Hydrolysegrad 5,4% (s.o.) mit dem Handraker so aufgetragen, daß nach dem Trocknen 2 g/m² des Polyvinylformamids auf dem Papier verblieben.

In der Tabelle 4 werden Papiere miteinander verglichen, die mit 45 Streichmassen, welche die verschiedenen Aktivatoren in wechselnden Mengen enthielten, beschichtet wurden.

Tabelle 4

	Alle Streichrohpapiere erfindungs- gemäß vorbehandelt mit Aktivator	Weißer R 457	Weißer CIE
5	I : Streichrohpapier ohne Aktivator	105,28	131,6
	II : Streichmasse mit 1,0 Teilen Polyvinylformamid unhydrolysiert als Aktivator	105,87	134,4
10	III : Streichmasse mit 1,5 Teilen Polyvinylformamid unhydrolysiert als Aktivator	106,12	135,4
	IV : Streichmasse mit 2,0 Teilen Polyvinylformamid unhydrolysiert als Aktivator	106,54	136,6
15	V : Streichmasse mit 1,0 Teilen Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 5,4% als Aktivator	105,50	133,1
	VI : Streichmasse mit 1,5 Teilen Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 5,4% als Aktivator	105,97	134,1
20	VII : Streichmasse mit 2,0 Teilen Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 5,4% als Aktivator	107,07	136,1

Man erkennt aus der Tabelle 4, Zeilen II bis VII, daß die Weiße
des Papiers gesteigert werden kann, wenn man zusätzlich zur Vor-
behandlung des Streichrohpapiers einen geeigneten Aktivator zur
Streichmasse gibt.

Beispiel 5

Ein handelsübliches holzfreies Streichrohpapier mit den in Ta-
belle 1 angegebenen optischen Eigenschaften wurde mit 15 g/m²
einer Streichmasse mittels eines Handrakels beschichtet. Die
Streichmasse enthielt 33% Wasser. Der nichtwäßrige Anteil bestand
aus 70 Teilen Calciumcarbonat (Hydrocarb® 90, Plüss-Stauffer AG),
30 Teilen Kaolin (Amazon® 88, erhalten über die Firma Kaolin In-
ternational), 8 Teilen einer Polymerdispersion auf Basis von
Styrol und Butadien als Bindemittel (Styronal® D 610, BASF
Aktiengesellschaft) und 0,5 Teilen eines 1,3,5-Triazinyl-Derivats
der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 6 Sulfonsäure-
gruppen (Tinopal® SPP-Z liquid der Firma Ciba Specialty
Chemicals) als optischen Aufheller.

Das verwendete Streichrohpapier wurde entweder nicht vorbehandelt
oder es wurden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Technik ver-
schiebene Aktivatoren auf das Streichrohpapier aufgetragen.

28

Mit folgenden Aktivatoren wurden die Rohpapiere behandelt, bevor sie mit der aktivatorfreien Streichmasse beschichtet wurden:

Polyvinylformamid aus Beispiel D mit dem K-Wert 45,9 und dem 5 Hydrolysegrad 5,4%

Polyvinylformamid aus Beispiel C mit dem K-Wert 45,9, unhydrolysiert

10 Polyvinylpyrrolidon (Lumiten® P-PR 8450, BASF Aktiengesellschaft)

Polyvinylalkohol (Rhodoviol® R4/20, Firma Rhodia)

Tabelle 5

15	Streichrohpapier	Weiß R 457	Weiß CIE
	ohne Vorbehandlung	95,92	110,6
	mit Polyvinylformamid aus Beispiel D, Hydrolysegrad 5,4%	106,61	136,5
20	mit Polyvinylformamid aus Beispiel C, unhydrolysiert	107,64	139,3
	mit Polyvinylpyrrolidon	103,42	133,8
	mit Polyvinylalkohol	101,77	127,7

25 Aus der Tabelle 5 erkennt man, daß viele verschiedene Aktivatoren für optische Aufheller für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden können.

Beispiel 6

30

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß ein Derivat des 4,4'-Distyrylbiphenyls (Tinopal® SK-B liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischer Aufheller verwendet wurde, und daß gegebenenfalls 1,0 Teile eines als Rheologiehilfsmittel, Bindekraftverbesserer und Aktivator für den Aufheller fungierenden unhydrolysierten Polyvinylformamids aus Beispiel C mit dem K-Wert 45,9 zur Streichmasse gegeben wird.

40

45

Tabelle 6

	Weißer R 457	Weißer CIE
I : Streichrohpapier	90,50	98,3
5 II : Papier beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator)	94,10	109,1
III : Papier beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator unhydrolysiertes Polyvinylformamid)	96,79	115,0
10 IV : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (ohne Aktivator) (erfindungsgemäß)	99,75	121,6
15 V : Papier vorbehandelt mit Aktivator, beschichtet mit Streichmasse (incl. Aktivator unhydrolysiertes Polyvinylformamid) (erfindungsgemäß)	100,67	124,3

Aus der Tabelle 6 erkennt man, daß das erfindungsgemäße Verfahren
 20 auch dann von Vorteil ist, wenn optische Aufheller anderer chemischer Natur, z. B. auf Basis von Derivaten von 4,4'-Distyrylbiphenyl, verwendet werden.

Beispiel 7

25 Ein bereits mit einer pigmenthaltigen Streichmasse beschichtetes Papier (vorgestrichenes Papier) wurde durch Beschichtung mit einer pigmenthaltigen Streichmasse, die 33% Wasser enthielt, mit einem Deckstrich versehen. Der nichtwässrige Anteil der Streich-
 30 masse besteht aus 70 Teilen Calciumcarbonat (Hydrocarb® 90 der Firma Flüss-Stauffer AG), 30 Teilen Kaolin (Amazon® 88, erhalten über die Firma Kaolin International), 8 Teilen einer Polymerdispersion auf Basis von Styrol und Butadien als Bindemittel (Styronal® D 610 der Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,5 Tei-
 35 len eines 1,3,5-Triazinyl-Derivats der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 6 Sulfonsäuregruppen (Tinopal® SPP-Z liquid der Firma Ciba Specialty Chemicals) als optischem Aufheller. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden
 40 vor dem Beschichten des vorgestrichenen Papiers mit der Deckstrichstreichmasse die in der Tabelle 7 angegebenen Polymeren mit einem Handrakel in einer Menge von 1 g/m² auf das vorgestrichene Papier aufgebracht.

Das mit dem Deckstrich versehene Papier wird entsprechend dem
 45 Stand der Technik getrocknet, kalandriert und untersucht. Die Weißer R 457 des Papiers wurde bestimmt nach DIN 53 145, Teil 2.

30

Die CIE-Weiß des Papiers wurde gemessen nach ISO 2469. Die Opazität wurde bestimmt nach DIN 53146.

Tabelle 7

5	Vorgestrichenes Papier behandelt	Weiß R 457 des Papiers mit Deckstrich	Weiß CIE des Papiers mit Deckstrich	Opazität des Papiers mit Deckstrich
	ohne Vorbehandlung	93,39	105,9	89,70
10	mit Polyvinylalkohol (Rhodoviol® R4/20)	99,56	122,9	89,88
	mit Polyvinylpyrrolidon (Lumiten® P-PR 8450)	102,62	132,7	91,02
15	Polyvinylformamid aus Beispiel E, K-Wert 30,5	105,40	134,9	90,87
	Polyvinylformamid aus Beispiel F, K-Wert 30,5	104,13	131,6	90,78
20	Hydrolysegrad 4,3%			
	Polyvinylformamid aus Beispiel C, K-Wert 45,9	106,42	137,6	90,94
	Polyvinylformamid aus Beispiel D, K-Wert 45,9	103,94	131,3	91,19
25	Hydrolysegrad 5,4%			
	Polyvinylformamid aus Beispiel A, K-Wert 67	105,83	136,1	91,12
30	Polyvinylformamid aus Beispiel B, K-Wert 67	101,97	126,4	91,10
	Hydrolysegrad 5,0%			

Aus der Tabelle 7 erkennt der Fachmann, daß man auch eine Verstärkung der optischen Aufhellung in der obersten Beschichtung und eine Erhöhung der Opazität bekommt, wenn man die Aktivatoren auf ein bereits beschichtetes Papier aufbringt, bevor die pigmenthaltige und aufhellerhaltige oberste Streichmasse aufgetragen wird.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit einer mindestens einen optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse beschichtetem Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man Roh-Papier oder vorgestrichenes Papier vor Aufbringen der optischen Aufheller enthaltenden Streichmasse mit mindestens einer Substanz behandelt, die die Wirksamkeit von optischen Aufhellern verstärkt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Streichmasse mindestens ein Pigment enthält.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vorbehandlung ein Polymer oder Copolymer verwendet, das mindestens ein N-Vinylcarbonsäureamid einpolymerisiert enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vorbehandlung des Papiers ein N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam in einpolymerisierter Form enthaltendes Polymer oder Copolymer verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer oder Polymer, das N-Vinylcarbonsäureamid einpolymerisiert enthält, teilweise gespalten ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer oder Polymer, das N-Vinylcarbonsäureamid einpolymerisiert enthält, zu 0 bis 30 % gespalten ist.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vorbehandlung des Papiers Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, anionische oder nichtionische abgebaute Stärke, Kasein, Soja-Protein, wasserlösliches Styrol-Acrylat-Copolymerisat oder acrylesterhaltige Copolymerisate verwendet.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die optischen Aufheller enthaltende Streichmasse (Co)polymer enthält, das mindestens ein N-Vinylcarbonsäureamid einpolymerisiert enthält.

32

9. Beschichtete Papiere, erhältlich gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von Papier gemäß Anspruch 10 in einem Druckverfahren.
- 5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 021H23/22 021H23/76 021H21/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 021H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 100 55 592 A (BASF AG) 23 May 2002 (2002-05-23) cited in the application examples 1-6	9, 10
Y	---	1-10
X	US 5 622 749 A (ROHRINGER PETER ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) column 6, line 24 - line 51 claim 1	9
Y	---	1-8, 10
Y	EP 1 022 383 A (HYMO CORP) 26 July 2000 (2000-07-26) paragraphs '0078!-'0082! ---	1-10
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08813

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 265 078 A (WELKENER ULRICH ET AL) 30 November 1993 (1993-11-30) column 3, line 42 - line 64	9
Y	---	1-8,10
A	US 3 597 314 A (ULMSCHNEIDER DIETER ET AL) 3 August 1971 (1971-08-03) abstract; claims 1,2	1,4-6
A	---	
A	US 5 753 759 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 1, line 64 - line 67 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/08813

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10055592	A	23-05-2002	DE 10055592 A1 AU 1599902 A WO 0238861 A1	23-05-2002 21-05-2002 16-05-2002
US 5622749	A	22-04-1997	GB 2277749 A AT 177164 T AU 668296 B2 AU 6195294 A BR 9401913 A CA 2123054 A1 CN 1107918 A , B CZ 9401133 A3 DE 69416716 D1 DE 69416716 T2 EP 0624687 A1 ES 2129612 T3 FI 942130 A HU 67380 A2 JP 6322697 A MX 9403326 A1 NZ 260472 A RU 2129180 C1 ZA 9403149 A	09-11-1994 15-03-1999 26-04-1996 10-11-1994 13-12-1994 09-11-1994 06-09-1995 15-12-1994 08-04-1999 02-09-1999 17-11-1994 16-06-1999 09-11-1994 28-04-1995 22-11-1994 31-01-1995 26-10-1994 20-04-1999 08-11-1994
EP 1022383	A	26-07-2000	JP 11093092 A AU 9002198 A CA 2303321 A1 EP 1022383 A1 CN 1271400 T WO 9913159 A1	06-04-1999 29-03-1999 18-03-1999 26-07-2000 25-10-2000 18-03-1999
US 5266078	A	30-11-1993	GB 2247030 A CA 2065016 A1 EP 0489897 A1 WO 9201115 A1 JP 8023120 B JP 4507269 T	19-02-1992 04-01-1992 17-06-1992 23-01-1992 06-03-1996 17-12-1992
US 3597314	A	03-08-1971	AT 280764 B BE 724708 A DE 1692854 A1 FR 1593856 A GB 1241853 A SE 336086 B	27-04-1970 29-05-1969 21-10-1971 01-06-1970 04-08-1971 21-06-1971
US 5753759	A	19-05-1998	DE 4409903 A1 AT 183527 T CA 2186289 A1 DE 59506644 D1 WO 9525759 A1 EP 0751968 A1 FI 963778 A JP 9510488 T	28-09-1995 15-09-1999 28-09-1995 23-09-1999 28-09-1995 08-01-1997 22-11-1996 21-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08613

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D21H23/22 D21H23/76 D21H21/30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D21H		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 100 55 592 A (BASF AG) 23. Mai 2002 (2002-05-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-6	9,10
Y	---	1-10
X	US 5 622 749 A (ROHRINGER PETER ET AL) 22. April 1997 (1997-04-22) Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 51 Anspruch 1	9
Y	---	1-8,10
Y	EP 1 022 383 A (HYMO CORP) 26. Juli 2000 (2000-07-26) Absätze '0078!-'0082! ---	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist (wie ausgeführt) "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. November 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/11/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentean 2 Nu. - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Naeslund, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 266 078 A (WELKENER ULRICH ET AL) 30. November 1993 (1993-11-30) Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 64	9
Y	---	1-8,10
A	US 3 597 314 A (ULMSCHNEIDER DIETER ET AL) 3. August 1971 (1971-08-03) Zusammenfassung; Ansprüche 1,2	1,4-6
A	US 5 753 759 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 1, Zeile 64 - Zeile 67 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10055592 A	23-05-2002	DE 10055592 A1 AU 1599902 A WO 0238861 A1	23-05-2002 21-05-2002 16-05-2002
US 5622749 A	22-04-1997	GB 2277749 A AT 177164 T AU 668296 B2 AU 6195294 A BR 9401913 A CA 2123054 A1 CN 1107918 A , B CZ 9401133 A3 DE 69416716 D1 DE 69416716 T2 EP 0624687 A1 ES 2129612 T3 FI 942130 A HU 67380 A2 JP 6322697 A MX 9403326 A1 NZ 260472 A RU 2129180 C1 ZA 9403149 A	09-11-1994 15-03-1999 26-04-1996 10-11-1994 13-12-1994 09-11-1994 06-09-1995 15-12-1994 08-04-1999 02-09-1999 17-11-1994 16-06-1999 09-11-1994 28-04-1995 22-11-1994 31-01-1995 26-10-1994 20-04-1999 08-11-1994
EP 1022383 A	26-07-2000	JP 11093092 A AU 9002198 A CA 2303321 A1 EP 1022383 A1 CN 1271400 T WO 9913159 A1	06-04-1999 29-03-1999 18-03-1999 26-07-2000 25-10-2000 18-03-1999
US 5266078 A	30-11-1993	GB 2247030 A CA 2065016 A1 EP 0489897 A1 WO 9201115 A1 JP 8023120 B JP 4507269 T	19-02-1992 04-01-1992 17-06-1992 23-01-1992 06-03-1996 17-12-1992
US 3597314 A	03-08-1971	AT 280764 B BE 724708 A DE 1692854 A1 FR 1593856 A GB 1241853 A SE 336086 B	27-04-1970 29-05-1969 21-10-1971 01-06-1970 04-08-1971 21-06-1971
US 5753759 A	19-05-1998	DE 4409903 A1 AT 183527 T CA 2186289 A1 DE 59506644 D1 WO 9525759 A1 EP 0751968 A1 FI 963778 A JP 9510488 T	28-09-1995 15-09-1999 28-09-1995 23-09-1999 28-09-1995 08-01-1997 22-11-1996 21-10-1997